WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/11261 C08B 1/00, C08J 3/09 **A1** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 1995 (27.04.95) (81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00138 DE, FI, GB, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LT, LV, MD, (22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1994 NO, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, UA, UZ, VN, europäisches

(30) Prioritätsdaten:

A 2104/93

19. Oktober 1993 (19.10.93)

AT

(28.09.94)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

MC, NL, PT, SE).

Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

(71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT];

Werkstrasse 1, A-4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder: ZIKELI, Stefan; Schacha 14, A-4844 Regau (AT). HINTERHOLZER, Peter; Mitterweg 21, A-4861 Schörfling (AT).

(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224, A-1080 Wien (AT).

(54) Title: METHOD OF PREPARING CELLULOSE SOLUTIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGEN VON CELLULOSE

(57) Abstract

Proposed is method of preparing a plastic solution of cellulose in water containing a tertiary-amine oxide, the method being characterized in that: (a) comminuted cellulosic materials are introduced into an aqueous solution of a tertiary-amine oxide to form a first suspension with a dry-solids content of at least 10 % by weight of cellulose, (b) the first suspension is ground to a high consistency to give a second suspension and (c) the second suspension is converted to a plastic cellulose solution by heating at reduced pressure.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhältigen tertiären Aminoxid, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß (a) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässerige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen % Cellulose herzustellen, (b) die erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und (c) die zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose übergeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	ĦU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	rt	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SID	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MIN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Cellulose

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhältigen tertiären Aminoxid.

Tertiäre Aminoxide sind als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. In den US-PSen 3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

Wenn die Lösung in einem Doppelschneckenextruder oder in einem Rührgefäß bereitet wird, muß der Zellstoff einer Voraktivierung unterzogen werden, um den Löseprozeß ausreichend schnell zu vollziehen (siehe "Das Papier", Heft 12, Seiten 784-788). Als Voraktivierung werden die Bildung und Regenerierung von Alkalicellulose oder eine hydrothermische Zellstoffbehandlung vorgeschlagen.

Auch gemäß der DD-A - 226 573 wird vor der Lösungsbereitung, die ebenfalls in einem Extruder durchgeführt wird, die Cellulose voraktiviert. Die genannte DD-A geht von einer NMMO-hältigen Cellulose-Suspension mit einer niedrigen Stoffdichte von maximal 2,5 Massen% Cellulose aus. Diese Cellulose-Suspension wird in einem Rührgefäß homogenisiert. Anschließend wird durch Zentrifugieren oder Abpressen die Stoffdichte auf 12,5 Massen% erhöht, auf einen Wassergehalt von 10 - 15 Massen% (bezogen auf NMMO) getrocknet und in einem Extruder mit Entgasungszone bei Temperaturen zwischen 75 und 120°C in eine klare Lösung übergeführt.

Das Verfahren gemäß der genannten DD-A - 226 573 ist mit dem Nachteil behaftet, daß nach der Homogenisierung die Stoffdichte von 2,5 Massen% auf 12,5 Massen% erhöht werden muß, bevor mit der eigentlichen Lösungsherstellung begonnen werden kann. Dies erfordert einen eigenen, zusätzlichen Arbeitsschritt. Außerdem wird beim Abpressen oder Zentrifugieren nicht nur Wasser, sondern unerwünschterweise auch NMMO entfernt.

Das in der EP-A - 0 356 419 der Anmelderin beschriebene Verfahren geht u.a. von Zellstoff aus, der in trockenem Zustand gemahlen wurde. Der Einsatz eines trocken gemahlenen Zellstoffes gestattet, den Zellstoff in einer so großen Menge in die wässerige NMMO-Lösung einzurühren, daß sich der Arbeitsschritt zur Erhöhung der Stoffdichte erübrigt. Allerdings kann das Ausgangsmaterial, also der trocken gemahlene Zellstoff, Verhornungen aufweisen, die von einer lokalen Überhitzung in der Mahlvorrichtung stammen und sich auf die Löslichkeit im wässerigen NMMO nachteilig auswirken. Außerdem schädigt eine trockene Feinmahlung die Cellulosestruktur. In dieser Hinsicht wäre eine zu größeren Teilchen führende trockene Mahlung zwar besser, größere Teilchen müssen zur Lösung aber besser aufgeschlossen werden, da andernfalls die Cellulose nur oberflächlich angequollen und schlecht gelöst wird, was Gelkörper zur Folge hat, die der Cellulose-Lösung eine schlechte Filtrierbarkeit verleihen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Herstellung von Lösungen von Cellulose in tertiären Aminoxiden zu vereinfachen und zu verbessern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhältigen tertiären Aminoxid, ist gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß

(a) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässerige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht

WO 95/11261 PCT/AT94/00138

3

werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen% Cellulose herzustellen,

- (b) die erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und
- (c) die zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose überzuführen.

Es hat sich gezeigt, daß eine nasse Mahlung im Hochkonsistenzbereich in Anwesenheit eines tertiären Aminoxids das cellulosische Material derart gut aufschließt bzw. aktiviert, daß die Lösungsherstellung erleichtert wird. Als Mahlgeräte eignen sich herkömmliche Hochkonsistenzmischer, Disperger und Refiner.

Die nasse Mahlung der Cellulose im Hochkonsistenzbereich ist als solche aus der CA-PS 914674 bekannt. Sie dient dazu, Cellulose, die für eine nachfolgende Umsetzung zu Celluloseacetat bestimmt ist, für die chemische Reaktion besser aufzuschließen.

Bei der nassen Mahlung werden die Fasern geschnitten, fibrilliert und gequollen. Unter Fibrillieren versteht man das Aufspalten der Fasern parallel zur Faserachse. Ein großer Teil der Fibrillen bleibt nach dem Mahlen fransenartig an den Fasern hängen. Zur Mahlung dienen Maschinen, wie z.B. Holländer, Kegelstoffmühlen, Refiner Scheibenmühlen, Stofflöser und Pulper. Bei der Mahlung wird der Stoffbrei zwischen einem bewegten und einem feststehenden Maschinenteil bearbeitet.

Hochkonsistenzmahlen ist das Mahlen einer wässerigen Suspension, die zwischen etwa 10 Massen% und 35 Massen% Trockensubstanz (Cellulose) aufweist. Beim Hochkonsistenzmahlen wird die zum Mahlen aufgewendete Energie auf die Cellulose besser übertragen als beim herkömmlichen Mahlen. Dadurch kommt es nicht nur zu einem Aufspalten der Cellulose in Einzelfasern sondern auch zu einem Fibrillieren und Zerschneiden der einzelnen Fasern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiters dadurch aus, daß die gewünschte Wirkung selbst dann auftritt, wenn die zur Herstellung der ersten Suspension verwendete wässerige Lösung das tertiäre Aminoxid nur zwischen 60 und 72 Massen% enthält und somit einen relativ hohen Wassergehalt aufweist. Dies ermöglicht es auf einfache Weise, z.B. gebrauchte Spinnbäder bzw. Koagulationsbäder nach Regenerierung als Lösungsmittel wiederzuverwenden. Es hat sich gezeigt, daß die gewünschte Wirkung auch dann auftritt, wenn Zusatzstoffe in der ersten und/oder in der zweiten Suspension anwesend sind, wie z.B. TiO₂, Kaolin, Farbstoffe, Graphit, BaSO₄, Carboxymethylcellulose und Flammschutzmittel.

Zur Auflösung der Cellulose im Schritt (c) muß dann lediglich der Wassergehalt auf unter 17 Massen% eingestellt werden. Dies kann so durchgeführt werden, daß zunächst in einem ersten Schritt das überschüssige Wasser abgezogen und dann in einem Extruder die erhaltene Masse zur Lösung aufgeschmolzen wird. Diese Arbeitsgänge sind z.B. aus der DE-A - 28 30 685 bekannt. Zweckmäßigerweise werden diese beiden Arbeitsgänge aber zu einem einzigen vereinigt, indem die im Schritt (b) erhaltene zweite Suspension direkt gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren in die Lösung übergeführt wird.

Es hat sich gezeigt, daß das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte, vorzerkleinerte cellulosische Material noch mit einer Teilchengröße von 70 mm problemlos zur zweiten Suspension verarbeitet werden kann. Besonders vorteilhaft werden Cellulosechips mit einer Größe bis zu 20 mm als vorzerkleinertes Material eingesetzt. Diese Chips können beispielsweise in einer Hammermühle oder in einer Schneidmühle

gewonnen werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß nicht nur hochwertiger Zellstoff als cellulosisches Material eingesetzt werden kann, sondern beispielsweise zumindest teilweise auch Altpapier, Altkarton oder Papierpreßteile. Es ist sogar möglich, als das cellulosische Material teilweise Holzschnitzel und/oder Sägespäne vorzusehen und zu verarbeiten. Es ist bekannt, daß Holzfasern, die normalerweise dicke Zellwände aufweisen, Fasern mit hohem Ligningehalt oder mit hohem Harzgehalt die Reaktivität der Cellulose herabsetzen. Die erfindungsgemäß vorgesehene Hochkonsistenzmahlung in Gegenwart eines tertiären Aminoxids aktiviert diese cellulosischen Materialien aber derart gut, daß im Schritt (c) eine homogene Lösung mit guten Filtrationseigenschaften gebildet wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid besonders gut bewährt.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem Verfahren die erfindungsgemäß hergestellte Cellulose-Lösung geformt und in ein Fällbad eingebracht wird. Als Formkörper sind beispielsweise Folien, Schlauchfolien, gesponnene Fasern und Schwämme anzusehen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben.

Allgemeine Verfahrensweise

Zellstoff wurde vorzerkleinert und in einem Mischer mit einer solchen Menge 72%igem NMMO (28 Massen% Wasser) imprägniert, daß 11-16%ige Suspensionen erhalten wurden. Anschließend wurden die Suspensionen auf eine Temperatur zwischen 50-65°C erhitzt.

Der auf diese Weise mit NMMO vorimprägnierte Zellstoff wurde aus dem Mischer mittels einer Exzenterpumpe kontinuierlich ausgetragen und mit einer Förderschnecke einem Refiner zugeführt. Das über die Mahl- bzw. Dispergierplatten des Refiners geführte Produkt wurde über einen Austragsstutzen abgenommen und mittels einer Exzenterschneckenpumpe in ein Puffergefäß (z.B. Mischer) überführt, von dem es zur Lösungsbereitung entnommen wurde. Die Lösung wurde gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren bereitet.

Beispiele 1-4

Zur Mahlung wurde ein Krima-Disperger KD 450 (Scheibendurchmesser 450 mm; Rotordrehzahl 1500 min⁻¹) verwendet.

Ausgangsmaterial war ein Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff des Typs Buckeye V5 (Hersteller: Procter & Gamble), der mittels eines Schneidgranulators auf eine Größe von 4 mm vorzerkleinert und mit 70%igem NMMO abgemischt war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

Beisp.	Konsistenz	Durchsatz	Mahlspalt
Nr.	(Massen%)	(kg/h)	(mm)
1	11,40	272	0,05
2	11,38	272	0,10
3	11,83	272	0,20
4	11,68	272	0,30
Vergleich	11,49		

Die in den Beispielen 1-4 erhaltenen Suspensionen konnten in kürzerer Zeit in eine Lösung übergeführt werden als die ungemahlene Vergleichssuspension (Vergleich), in der noch dazu vereinzelt Gelkörper zu sehen waren.

Wie bereits erwähnt, wurde das Vergleichsbeispiel mit ungemahlenem und somit lediglich vorzerkleinertem und mit Aminoxid imprägnierten Zellstoff durchgeführt. Die Zellstoffstückchen umgeben sich entsprechend der Lösungsherstellung nach dem NMMO-Verfahren (unabhängig davon, ob die Lösungsbereitung im Rührkessel, Extruder oder im Filmtruder durchgeführt wurde) während des Abdampfens von Wasser mit hochviskoser, frisch entstandener Celluloselösung und stellen dadurch für den weiteren Stoffaustausch ein Hindernis dar. Es wird angenommen, daß dies die Ursache dafür ist, daß Gelkörper entstehen und sich die hochviskose Lösung nur teilweise ausbildet. Diese Gelkörper führen zu Filtrationsproblemen.

Beispiele 5 und 6

Zur Mahlung wurde ein Andritz Sprout-Bauer Refiner (Scheibendurchmesser 300 mm; Rotordrehzahl 3000 min⁻¹) verwendet. Ausgangsmaterial war ein Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff des Typs Buckeye V5 (Hersteller: Procter & Gamble) mit einer Teilchengröße maximal 70 mm vorzerkleinert und mit 70%igem NMMO abgemischt war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

Beisp.	Konsistenz	Durchsatz	Mahlspalt
Nr.	(Massen%)	(kg/h)	(mm)
5	14,5	150	0,20
6	14,5	150	0,30
Vergleich	15,9		

Da die Cellulosestückchen eine Größe von maximal 70 x 70 mm hatten, war zur Lösungsbereitung eine längere Zeit als bei den Beispielen 1-4 erforderlich. Aber auch hier war das Phänomen zu beobachten, daß die in den Beispielen 5 und 6 erhaltenen Suspensionen in kürzerer Zeit in eine Lösung übergeführt werden konnten als die ungemahlene Vergleichssuspension, in der noch dazu Gelkörper zu sehen waren.

Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhältigen tertiären Aminoxid, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
- (a) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässerige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen% Cellulose herzustellen,
- (b) diese erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und
- (c) diese zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose übergeführt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der ersten Suspension eingesetzte wässerige Lösung das tertiäre Aminoxid zwischen 60 und 72 Massen% enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das vorzerkleinerte cellulosische Material eine Teilchengröße von maximal 70 mm aufweist.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material zumindest teilweise Altpapier eingesetzt wird, welches zerkleinert ist.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material zumindest teilweise Holzschnitzel und/oder Sägespäne eingesetzt werden.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material teilweise Zellstoff eingesetzt wird.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der in Anspruch 1 angeführte Schritt (c) in einem Filmtruder vorgenommen wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ersten Suspension und/oder der zweiten Suspension Additive zugegeben werden.
- 10. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem Verfahren eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellte Lösung von Cellulose geformt und in ein Fällbad eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 94/00138

			•
IPC 6	COSB1/00 COSJ3/09		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	
	S SEARCHED		
Minimum o	documentation searched (classification system followed by classifica COSB COSJ	ation symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that		
		are and, where proceeding content control control	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,28 30 685 (AKZONA) 15 Februsee page 6, line 28 - page 7, li		1-10
Y	EP,A,O 452 610 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23 October 19 see page 5, line 16 see table 1	991	1-10
Y	DATABASE WPI Week 9215, Derwent Publications Ltd., London AN 121407 & SU,A,1 645 308 (GOLOVA L K) 30 1991		1-10
A	see abstract FR,A,891 434 (SÜDDEUTSCHE ZELLWEI AKTIENGESELLSCHAFT) 7 March 1944	OLLE -/	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	in annex.
'A' docume consid 'E' earlier filing of the citation docume other i	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"T" later document published after the interest or priority date and not in conflict wis cited to understand the principle or the invention. "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent	th the application but secry underlying the claimed invention be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docusts to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	•
1	9 December 1994	3 0. 12. 9	4
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Authorized officer Lensen . H	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 94/00138

Category *	citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,2 035 148 (J. CORNELIS DE NOOIJ ET AL.) 24 March 1936	
	AL.) 24 March 1936	
;		

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/AT 94/00138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2830685	15-02-79	US-A- 414408	0 13-03-79
		AT-B- 36490	
		AU-A- 3814778	3 24-01-80
		BE-A- 86873	7 03-11-78
		CA-A- 111680	3 26-01-82
		FR-A,B 239877	4 23-02-79
		GB-A,B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048120	
		JP-A- 5402496:	
		JP-B- 55041693	
		LU-A- 7993	
		NL-A- 780742	
		SE-B- 445920	
		SE-A- 7808039	
		US-A- 4416698	3 22-11-83
EP-A-0452610	23-10-91	BG-A- 60069	9 15-09-93
		JP-A- 5156084	22-06-93
FR-A-891434		NONE	
US-A-2035148		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00138

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08B1/00 C08J3/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 CO8B CO8J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

		1
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,28 30 685 (AKZONA) 15. Februar 1979 siehe Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 13	1-10
Y	EP,A,O 452 610 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Oktober 1991 siehe Seite 5, Zeile 16 siehe Tabelle 1	1-10
Y	DATABASE WPI Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 121407 & SU,A,1 645 308 (GOLOVA L K) 30. April 1991 siehe Zusammenfassung	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindun kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindun kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung mit ein Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 1994	3 0 . 12. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lensen, H

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT 94/00138

C./Fortecump) ALS WESENTLICH ANDESERENE UNTELLAGEN Kategorie** Deterchaung der Veröffentlichung, soweit erfordelich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile R., A., 891 434 (SUDDEUTSCHE ZELLWEDLLE AKTIENGESELLSCHAFT) 7. März 1944 A. US, A., 2 035 148 (J. CONNELIS DE NOOIJ ET AL.) 24. März 1936	
US,A,2 035 148 (J. CORNELIS DE NOOIJ ET AL.) 24. März 1936	
l l	

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT 94/00138

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2830685	15-02-79	US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-A- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		FR-A,B 2398774	23-02-79
		GB-A,B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		US-A- 4416698	22-11-83
EP-A-0452610	23-10-91	BG-A- 60069	15-09-93
		JP-A- 5156084	22-06-93
FR-A-891434		KEINE	
US-A-2035148		KEINE	